

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-041379

(43)Date of publication of application : 09.02.1990

(51)Int.Cl.

C09D175/04
C09D 5/00
// C08J 7/04

(21)Application number : 63-190915

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 29.07.1988

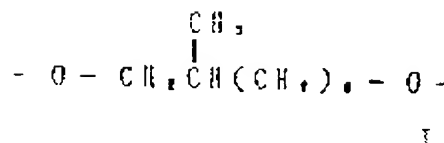
(72)Inventor : FUKUNISHI YOSHIHARU
HIRAI KOJI

(54) RESIN COMPOSITION FOR PRIMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition applicable to various kinds of plastic materials, having excellent freeze resistance, heat resistance and hydrolysis resistance consisting essentially of a polyurethane resin prepared by reacting a specific polymer diol with a specific or organic diisocyanate and a chain extender.

CONSTITUTION: The aimed composition consisting essentially of a polyurethane resin soluble in organic solvents, having 10,000-50,000 number-average molecular weight prepared by reacting (A) a polymer diol comprising a polyester diol having 1,500-4,000 molecular weight, containing monomers shown by formula I and formula II in the molar ratio of (100/0)-(10/90) and/or a polycarbonate diol as a main component with (B) an aliphatic and/or alicyclic diisocyanate and (C) a chain extender comprising an aliphatic and/or alicyclic diamine (with the proviso that one of the components B and C is alicyclic compound) in the molar ratio of the component A/B of 1.5-3.0.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-41379

⑬ Int. Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)2月9日

C 09 D 175/04

PHQ

7602-4J

5/00

PPF

7038-4J

// C 08 J 7/04

E

7446-4F

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ブライマー用樹脂組成物

⑯ 特 願 昭63-190915

⑰ 出 願 昭63(1988)7月29日

⑱ 発 明 者 福 西 義 晴 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内

⑲ 発 明 者 平 井 広 治 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内

⑳ 出 願 人 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地

㉑ 代 理 人 弁理士 本 多 堅

明 細 書

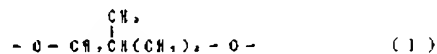
1. 発明の名称

ブライマー用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 高分子ジオール、有機ジイソシアナート、および縮合剤を反応させて得られる有機樹脂中に可溶なポリウレタン樹脂を主成分とするブライマー用樹脂組成物において、該ポリウレタン樹脂が下記の条件(A)、(B)、(C)

- (A) 高分子ジオールが分子内にジオール基づく単位として式



で表わされる構造単位(I)及び(II)を構造単位(I)/構造単位(II)のモル比で100/0～10/90(0を含む)の割合で含有する分子重1500～4000のポリエスチルジオールおよび/またはポリカーボネートジオールを主成分とすること。

(B) 有機ジイソシアナートが脂肪族および/または脂環族ジイソシアナートであり、縮合剤が脂肪族および/または脂環族ジアミンであつて、ジイソシアナートと縮合剤の少なくともいずれか一方には脂環族化合物を含有すること。

- (C) 高分子ジオールに対する有機ジイソシアナートの割合がモル比で1.5～3.0の範囲であること。

を満たす数平均分子量10000～50000のポリウレタンである事を特徴とするブライマー用樹脂組成物。

2. ポリウレタン樹脂が高分子ジオール(I)有機ジイソシアナート(II)及び縮合剤(III)から合成されるに際し、まず(I)と(II)を(1)・(II)のモル比が1:1.2～2.0の割合で反応させて末端イソシアナート基を有するプレポリマーを合成し、次いでこのプレポリマーに(1)の1モルに対して0.5～1.0モルの(II)および(III)を追加して反応させて得られるポリ

特開平2-41379 (2)

ウレタン樹脂を主成分とする塗料(1)に記載のプライマー用樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は塗着塗装された自動車車体用鋼板および各種プラスチック素材に対して、適用可能なプライマー用樹脂組成物に関するものである。

(従来の技術)

従来自動車車体用鋼板においては鋼板、化成処理、電着塗装、部分的なチツピングプライマーまたはストーンガードコート、中塗り塗料および上塗り塗料がなされている。一方、各種プラスチック部品は、プラスチック素材別に専用プライマーを塗装したのち、アミノアルキッド樹脂系、アミノアクリル樹脂系またはポウリタレン樹脂系の塗料からなる上塗り塗料が塗装されている。また車体と一体塗装の場合はプラスチックに専用プライマーを塗装したのち、次いで自動車の車体を構成する鋼板に施した防錆膜またはポリエステル樹脂、オイルフリーポリエステル樹脂等を主成分とする

中塗り塗料が塗装され130～150℃で10～30分間焼付けが行われ、さらにアミノアルキッド樹脂系またはアミノアクリル樹脂系を主成分とする上塗り塗料を塗装し130～150℃で15～60分間焼付けが行われている。

(発明が解決しようとする課題)

この様な従来の塗装方法によると、鋼板素材上とプラスチック素材上でそれぞれ異なる塗料組成となり、鋼板素材部とプラスチック素材部での色褪や光沢などの外観に差を生じ、かつ塗装塗膜の耐久性に差を生じ自動車の美観を損なう。また、プラスチック素材に専用プライマーを塗装後、鋼板素材部にとりつけ以後同時塗装する場合は上記の問題は解くが中塗り塗料及び上塗り塗料の選別に際し、プラスチック素材用に合わせて性質を調整すると耐候性、耐熱性、耐熱水性、ポリブシ性、耐溶剤性、耐汚染性が低下し、反面鋼板素材用に合わせて性質を調整するとプラスチック素材上での低温時における耐衝撃性が低下する等、中塗り、上塗り塗料の制約を受ける問題点もある。

この様な背景より現在、全てのプラスチック素材に対して耐着性に優れ、耐熱性、耐寒性、耐水性、耐熱水性、耐腐蝕性、耐溶剤性の全てに優れた塗膜を与えることのできるプラスチック素材と鋼板素材に対して同時塗装しうる高性能なプライマーあるいはプラスチック素材専用プライマーが要望されている。

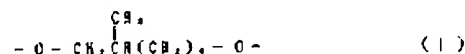
(課題を解決するための手段)

本発明者らは上記の問題点を解決すべく鋭意検討の結果、特定のポリウレタン樹脂をプライマーとして用いることにより、車体外板用および部品用として用いられている各種プラスチック素材との密着性が良い上に耐熱性、耐熱性、耐加水分解性に優れた事を見出し本発明を達成するに至った。

即ち本発明は、高分子ジオール、有機ジイソシアナート、および触媒剤を反応させて得られる有機溶剤に可溶なポリウレタン樹脂を主成分とするプライマー用樹脂組成物において、該ポリウレタン樹脂が下記の条件(A)、(B)、(C)

(A) 高分子ジオールが分子内にジオールに基づく

単位として式



で表わされる構造単位(1)及び(2)を構造単位(1)/構造単位(2)のモル比で100/0～10/90(0を含む)の割合で含有する分子重1500～4000のポリエステルジオールおよび/またはポリカーボネートジオールを主成分とすること、

(B) 有機ジイソシアナートが脂肪族および/または芳香族ジイソシアナートであり、鎖伸長剤が脂肪族および/または芳香族ジアミンであってジイソシアナートと鎖伸長剤の少なくともいずれか一方には脂肪族化合物を含有すること、

(C) 高分子ジオールに対する有機ジイソシアナートの割合がモル比で1.5～2.0の範囲であること、

を満たす数平均分子重10000～50000のポリウレタ

特開平2-41379 (3)

ンである事を特徴とする。

またさらに本発明の効果を顕著なものとするためには、本発明におけるポリウレタン樹脂が高分子ジオール(Ⅰ)と有機ジイソシアナート(Ⅱ)及び縮合剤(Ⅲ)から合成されるに際し、まず(Ⅰ)と(Ⅱ)を(Ⅰ)・(Ⅱ)のモル比が1:1.2~2.0の割合で反応させて末端イソシアナートのプレポリマーを合成し、次いでこのプレポリマーに(Ⅰ)の1モルに対して0.3~1.0モルの(Ⅱ)および(Ⅲ)を追加して反応させて得られるポリウレタンを使用することにより達成される。

本発明のプライマー用樹脂組成物の主成分であるポリウレタン樹脂において最も特徴とするところは、2-メチル-1,8-オクタンジオールを必須成分とし、さらに1,9-ノナンジオールをジオール成分として含むポリエステルジオールおよび／あるいはポリカーボネートジオールの使用と、脂肪族あるいは脂環族系のジイソシアナートおよびジアミンの使用にあり、この様にして得られる前記特定組成物及び分子量のポリウレタンにより本

発明の目的が達成される。

従来ポリウレタン樹脂に使用される高分子ジオールとしてはアジピン酸のような二塩基酸とエチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオールのようなジオールから成るポリエステルジオールやポリカプロラクトンジオール及びポリプロピレングリコールやポリテトラメチレングリコール等のポリエーテル系グリコールが一般的であるが、これらの高分子ジオールからなるポリウレタンは耐加水分解性、耐油性、耐熱性、耐光性、低溫特性等のいずれかに大きな問題がある。この中でもポリカプロラクトンジオールが総合性能で最も好ましいが、まだ耐加水分解性に欠点があり、さらに柔軟なポリウレタンにしようとするとその結晶性のため低温における耐衝撃性に問題が生じる。

一方ポリウレタンに使用されるジイソシアナートとしてはトリレンジイソシアナートや4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートが一般に使用されているが芳香族系ジイソシアナートからのポ

リウレタンは耐光性が下段で低温時の耐衝撃性に劣る欠点がある。しかしヘキサメチレンジイソシアナートやイソホロンジイソシアナート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート等の脂肪族もしくは脂環族ジイソシアナートからのポリウレタンの耐光性、低温時の耐衝撃性は良好であり、中でもヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナートからなるポリウレタンは低温時の耐衝撃性により優れた特徴を有する。しかしながらこれらのジイソシアナートは芳香族ジイソシアナートに比べて耐熱性に劣る欠点がある。この様に耐熱性と低温特性は望む物性としては両立させていくのであるが、上記の本発明の高分子ジオールとジイソシアナート、縮合剤の特定の組み合わせで特定の組成物にすることにより低温特性と耐熱性が両立できる事を見出した。本発明のプライマー用樹脂組成物の主成分であるポリウレタン樹脂が耐熱性と低温特性に優れた組成の一つは2-メチル-1,8-オクタンジオール(MOD)を必須成分とし、さらに1,9-ノナン

ジオール(ND)をジオール成分として含むポリエステルジオールあるいは／およびポリカーボネートジオールを使用することによる。この長鎖ジオールの組み合わせによりポリエステルジオールあるいはポリカーボネートジオールの結晶性が抑制され可塑性が付与でき耐衝撃性が優れる。MOD/NDのモル比は100/0~10/90の範囲である必要があり、より好ましくは100/0~20/80である。10/90よりNDの割合が多くなると結晶性が大きくなり低温特性が不良となる。

本発明で用いられるポリエステルジオールを製造するためのジカルボン酸としては、炭素数が5~12の脂肪族または芳香族ジカルボン酸が好ましい。なかでも脂肪族ジカルボン酸が好ましい。脂肪族ジカルボン酸の例としてはグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバチン酸等が挙げられ、また芳香族ジカルボン酸の例としてはフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等が挙げられる。耐加水分解性および低温雰囲気下における柔軟性の点よりアジピン酸、ア

特開平2-41379 (4)

ゼライン酸またはセバチン酸の使用、とりわけアゼライン酸の使用が好ましい。これらのノカルゲン酸は単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

また本発明で用いられるポリカーボネートジオールを製造する方法としては2-メチル-1,8-オクタンジオールと1,9-ノナンジオールを主体とする混合ジオールとノブエニルカーボネート、ジアルキルカーボネートあるいはエチレンカーボネート等のカーボネート化合物とから縮重合反応により製造できる。

さらに重要なことは高分子ジオールの分子量であり、分子量が1500~4000の範囲が良い。1500未満の高分子ジオールを使用すると低温特性が不良となる。また分子量が4000を超える場合、力学的性能が不良となる。

耐熱性と耐寒性に与える第2の理由は、脂肪族あるいは脂肪族ジイソシアナートおよびジアミンの使用とその適正なる使用割合に由来するものである。芳香族ジイソシアナートおよびジアミンの少

なくともいずれか一方に脂肪族化合物を用い、さらに高分子ジオールに対する有機ジイソシアナートの割合がモル比で1.5~3.0の範囲にすることにより耐熱性と耐寒性の両立が可能となる。該比が1.5未満の場合、力学特性、耐熱性、耐湿熱性とも不良となり3.0を超える場合溶剤溶解性、低温耐衝撃性が不良となる。

本発明において耐熱性、耐寒性をさらに向上させるためには本発明のポリウレタン樹脂が高分子ジオール(Ⅰ)と有機ジイソシアナート(Ⅱ)及び鎖伸長剤(Ⅲ)から合成されるに際し、まず(Ⅰ)と(Ⅱ)を(Ⅰ):(Ⅱ)のモル比が1:1.2~2.0の割合で反応させて末端イソシアナートのプレポリマーを合成し、次いでこのプレポリマーに(Ⅰ)の1モルに対して0.3~1.0モルの(Ⅱ)および(Ⅲ)を追加して反応させて得られるポリウレタンを使用することにより達成される。

また、特に低温特性(耐寒性)の面より好ましい有機ジイソシアナートはヘキサメチレンジイソシアナートあるいはイソホロンジイソシアナート

であり、両者の併用も良好である。

耐熱性を重視するとイソホロンジイソシアナートが好ましい。

鎖伸長剤としては耐熱性、溶剤溶解性、溶液安定性の面より脂肪族ジアミンが好ましく、特に好ましい脂肪族ジアミンはイソホロンジアミンである。

この様にして製造されるポリウレタンはトルエン、キシレン、ヘキサン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコール等の溶剤に溶解した溶液として使用できるがポリウレタンの分子量は力学特性、溶液粘度、スプレー作業性の点等より10000~50000の分子量のポリウレタンが好ましい。

本発明における2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオールを含む高分子ジオールは単独で優れた低温時の耐衝撃性及び耐寒性を与えるが、高分子ジオールの0~40モル%の範囲内で分子量1000~10000のポリテトラメチレングリコールを併用した場合はさらに良好な低温特性を

示す。40モル%を超えると耐熱性、耐熱性が低下するため好ましくない。

本発明のポリウレタン溶液をプラスチックおよび金属へ塗布する場合、そのまま塗布しても良いが、ポリウレタン塗膜分野で一般的に使用されている三官能以上のポリイソシアナート、例えばトリメタロールプロパン1モルにおよそ3モルのイソホロンジイソシアナートあるいはヘキサメチレンジイソシアナートを付加したものやヘキサメチレンジイソシアナートのトリマー体(コロネートE H:日本ポリウレタン製)等を使用しても良い。

その他成分としてはプラスチック基材上で中塗りおよび/または上塗り塗装をすることを可能とするため導電材を加えることができる。導電材としては導電性カーボンが良く用いられる。ポリウレタン樹脂に対する導電性カーボンの比率は5~25重量%、好ましくは8~20重量%である。

本発明の組成物はその他原料、シリコン、紫外線硬化剤、酸化防止剤、劣化防止剤等を添加してもよい。

特開平2-41379 (5)

本発明においてプライマーの濃度は3〜10重量%で使用する。

次に本発明を実施例、及び比較例、参考例により詳細に説明する。例中、部は重量部、%は重量%である。用いた化合物は略号を用いて示したが略号と化合物の関係は表1の通りである。

表 1

略 号	化 合 物
2-MOD	2-メチル-1,8-オクタンジオール
ND	1,9-ノナンジオール
BD	1,4-ブタンジオール
IPDI	イソホロンジイソシアナート
HDI	ヘキサメチレンジイソシアナート
IPDA	イソホロンジアミン
H ₁₂ DAM	4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン
PTG #2000	分子量2000のポリテトラメチレングリコール

参考例 1

2-メチル-1,8-オクタンジオール1800g及びアジピン酸1480g(2-メチル-1,8-オクタンジオール/アジピン酸のモル比:1.3/1)の常圧下に窒素ガスを通じつつ約195℃の温度で縮合水

留しながらエステル化を行なった。ポリエステルの酸価が約1以下になったとき真空ポンプにより徐々に真空度を上げ反応を完結させた。こうして水酸基価56、酸価0.23のポリエステルリオール(以下、ポリエステルAと記す)を得た。

参考例 2〜8

酸成分およびジオール成分とを各々表2に示したものをを用いること以外は参考例1と同様にして、水酸基価が56で、酸価及び分子量が各々表2に示した値を有するポリエステルリオールを得た。

以下余白

表 2

試 験 番 号	酸 成 分	ジ オール 成 分 (モル比)	分 子 量	酸 価
参考例1	アジピン酸	2-MOD	2000	0.23
2	アジピン酸	2-MOD/ND (3/7)	2000	0.24
3	アジピン酸	2-MOD/ND (5/5)	2000	0.25
4	アジピン酸	2-MOD/ND (1/3)	3000	0.18
5	アジピン酸	BD	2000	0.19
6	アジピン酸	2-MOD/ND (5/5)	1000	0.21
7	アジピン酸	ND	2000	0.24
8	アジピン酸	2-MOD	5000	0.20

参考例 11

窒素気流下、2-メチル-1,8-オクタンジオール870g、1,9-ノナンジオール870gおよびジフェニルカーボネート2,140gよりなる混合物を加熱し、195℃で反応系よりフェノールを留めた。温度を徐々に210℃〜220℃に上げ、フェノールをほとんど留めさせたあと真空にし、5〜10mmHgの真空下210〜220℃で残りのフェノールを完全に留去した。その結果、水酸基価56のペースト状物質が得られた。酸平均分子量は約2,000であった(ポリカーボネートA)。

参考例 12〜13

同様な趣方で表2に示すポリカーボネートジオールを合成した(ポリカーボネートB〜C)。

特開平2-41379 (6)

実施例 1

表2に示したポリエステルジオール(A)2000部(1モル)とイソホロンジイソシアナート333部(1.5モル)を攪拌機と温度計に付いた丸底フラスコに仕込み均一に混合後90℃で8時間反応させて末端にイソシアナート基を持つプレポリマーを得た。これにトルエン3760gを仕込み、溶解後イソホロンジイソシアナート133.4部(0.7モル)を加え、ついでイソホロンジアミン204部(1.2モル)とイソプロパノール2500gの混合物を徐々に添加して粘度が30ポイズになった時に添加をやめた。このポリウレタンの数平均分子量は25200であった。このポリウレタン溶液を流延して乾燥させ厚さ0.15mmの均一な透明フィルムを得た。このフィルムの耐水性、耐熱性、耐加水分解性を表4に示す。

分子重	水酸基部	ジオール成分()内は共置換モル比
2000	56.0	2-MOD(0.5)、1,9-ND(0.5)
2225	55.5	2-MOD(0.3)、1,9-ND(0.7)
2000	56.1	HD

表 4

実施例	高分子ジオール(モル)	有機ジイソシアナート(モル)	増伸剤(モル)	数平均分子量	加工性	耐熱性(℃)	耐水性T _g (℃)	耐加水分解性(%)
1	ポリエステルA (1.0)	IPDI (1.5) IPDI (0.7)	H ₁₂ DAM (1.2)	25200	○	180	-52	89
2	ポリエステルB PTG #1000 (0.7) (0.3)	HD I (1.8) IPDI (0.7)	IPDA (1.5)	23400	○	152	-54	31
3	ポリエステルC PTG #1000 (0.8) (0.2)	HD I (1.8) IPDI (0.7)	IPDA (1.5)	26800	○	154	-55	22
4	ポリエステルD (1.0)	IPDI (2.8) IPDI (0.5)	IPDA (1.5)	30000	○	165	-52	47
5	ポリエステルA (1.0)	IPDI (2.8)	H ₁₂ DAM (1.8)	32000	○	162	-50	58
6	ポリカーボネートA PTG #1000 (0.7) (0.3)	HD I (1.8) HD I (0.7)	IPDA (1.5)	20000	○	148	-47	105
7	ポリカーボネートB PTG #1000 (0.7) (0.3)	HD I (1.8) HD I (0.7)	IPDA (1.5)	18000	○	148	-48	100
比較例 1	ポリエステルE (1.0)	IPDI (2.5)	IPDA (1.5)	29000	○	177	-42	50
2	ポリエステルF (1.0)	IPDI (2.5)	IPDA (1.5)	28000	○	159	-48	53
3	ポリエステルG (1.0)	IPDI (2.5)	IPDA (1.5)	23200	○	135	-39	85
4	ポリエステルH (1.0)	IPDI (2.5)	IPDA (1.5)	22400	○	128	-50	86
5	ポリエステルA (1.0)	IPDI (3.5)	H ₁₂ DAM (2.5)	23000	×	165	-41	89
6	ポリエステルA (1.0)	IPDI (1.4)	IPDA (0.4)	22200	○	121	-53	15
7	ポリエステルA (1.0)	IPDI (2.5)	H ₁₂ DAM (1.5)	8000	○	123	-33	89
8	ポリエステルA (1.0)	IPDI (2.5)	H ₁₂ DAM (1.5)	61000	×	146	-52	84
9	ポリエステルA (1.0)	MDI (2.5)	BD (1.5)	21500	○	120	-41	92
10	ポリエステルA (1.0)	HD I (2.2)	70E777 (1.2)	21000	△	118	-32	85
11	ポリカーボネートC (1.0)	IPDI (2.5)	IPDA (1.5)	22000	○	131	-30	98

特開平2-41379 (7)

評価方法

(1) 数平均分子量

ポリウレタンフィルムをジメチルホルムアミドに溶解し、ゲル透過クロマトグラフィーにより測定した。

(2) 塗工性

ポリウレタン溶液をトルエン/イソプロパノール混合溶媒（トルエン/イソプロパノール=4/4（重量比））で希釈してスプレー塗工をフォードカップ法4で約12秒（20℃）に調整し、スプレー塗工性を評価した。

(3) 耐熱性

厚さ0.1mmのポリウレタンフィルムより試験片を作製し、レオロジ（株）製動的粘弾性測定器レオスペクトラ-DVE-V4（1102）により測定した主分散温度 $[T_g (°C)]$ （第1図参照）を示した。

(3) 耐加水分解性（%）

フィルムを100℃熱水中に10日間浸漬し数平均分子量の保持率（%）をもつて示した。

(4) 耐熱性

耐熱性同様、動的粘弾性測定により得られた流動開始温度 (T_{∞}) （第1図参照）を示した。

（発明の効果）

本発明のプライマー用樹脂組成物は自動車車体用鋼板および部品用として用いられている各種プラスチック素材に対して適用可能であり、耐腐性、耐熱性、耐加水分解性に優れる。従つて本発明のプライマー用樹脂組成物の適用により、自動車車体用鋼板およびプラスチック素材への同時塗工が可能となり、塗装工程が簡便化して塗装費を削減できるとともに、鋼板部の計チツピング性、耐スクラップ性、耐剥離性が向上し、かつ仕上がり外観性の優れた塗膜が得られるなどの効果がある。

4. 図面の簡単な説明

第1図は耐熱性を評価するために用いられる主分散温度の求め方を説明するための説明図である。

第 1 図

